

## CEMENT ADMIXTURE

Publication number: JP6271347

Publication date: 1994-09-27

Inventor: KINOSHITA SEIGO; HONDA SUSUMU; HARA  
TADASHI

Applicant: NIPPON OILS & FATS CO LTD

Classification:

- International: C04B24/26; C04B24/32; C08F290/00; C08F299/02;  
C08L57/00; C08L71/02; C04B24/00; C08F290/00;  
C08F299/00; C08L57/00; C08L71/00; (IPC1-7):  
C08F299/02; C08L57/00; C08L71/02; C04B24/26;  
C04B24/32

- european: C04B24/26R

Application number: JP19930081301 19930316

Priority number(s): JP19930081301 19930316

Report a data error here

### Abstract of JP6271347

**PURPOSE:** To obtain a cement mixture excellent in slump loss preventing effect and high in water reducing property and excellent in operability by incorporating the specified esterification reaction product containing a polyoxyalkylene deriv. as an active principle. **CONSTITUTION:** The cement admixture is composed as an active principle of the esterification reaction product of (A) the copolymer consisting of (a) the polyoxyalkylene deriv. expressed by formula I ( $A<1>O$  is (2-4)C oxyalkylene containing 50-100mol.% oxyethylene,  $R<1>$  is (1-4)C alkyl,  $n$  is 4-150) and (b) maleic anhydride as indispensable constituents and (B) the polyoxyalkylene deriv. expressed by formula II ( $R<2>$  is (2-5)C alkenyl,  $A<2>O$  is (2-4)C oxyalkylene,  $m$  is 1-300). The admixture is excellent in slump loss preventing effect and high in water reducing property and excellent in operability.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271347

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 4 B 24/26	A			
	H			
24/32	Z			
// C 0 8 F 299/02	M R S	7442-4 J		
C 0 8 L 57/00	L M H	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-81301

(22)出願日 平成5年(1993)3月16日

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72)発明者 木下 誠吾

東京都足立区江北2-2-8-102

(72)発明者 本多 進

東京都大田区南雪谷4-7-9

(72)発明者 原 匡

千葉県市川市北方3-23-28

(74)代理人 弁理士 内山 充

(54)【発明の名称】 セメント用添加剤

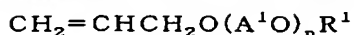
(57)【要約】

【構成】(A)共重合性の特定のポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸とを必須単量体とする共重合体と、(B)アルケニル基を有する特定のポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物を有効成分とするセメント用添加剤。

【効果】スランプロス防止効果に優れ、減水性が大きく、かつ使用に際して問題がない。

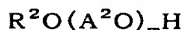
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (イ) 一般式



(式中の $\text{A}^1\text{O}$ はその50～100モル%がオキシエチレン基である炭素数2～4のオキシアルキレン基、 $\text{R}^1$ は炭素数1～4のアルキル基、 $n$ は4～150の整数である)で表されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸とを必須単量体とする共重合体と、

(B) 一般式



(式中の $\text{R}^2$ は炭素数2～5のアルケニル基、 $\text{A}^2\text{O}$ は炭素数2～4のオキシアルキレン基、 $m$ は1～300の整数である)で表されるポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物を有効成分とするセメント用添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なセメント用添加剤、さらに詳しくは、スランブロス防止効果に優れ、減水性が大きく、かつ使用に際して問題のないセメント用添加剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、コンクリートなどのセメント配合物の添加剤、例えば減水剤としてナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、リグニンスルホン酸塩などが用いられている。近年、コンクリートに対して高強度の要求が高まり、コンクリート組成物中の水の量を少なくする必要性がでてきた。上記添加剤は、コンクリート組成物の水の量を少なくする効果は有するものの、経時的に起こるコンクリート組成物の流動性の低下、いわゆるスランブロスを避けることができないという問題があった。このスランブロスを防止するために、これまで種々の提案がなされている。例えば粉体状のオレフィン/無水マレイン酸共重合体とナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩などの減水剤との配合物が開示されている(特開昭60-16851号公報)。しかしながら、この配合物は分離が生じやすく、不均一になるという欠点を有している。また、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩又はメラミンスルホン酸ホルマリン縮合物塩とアリールアルコールアルキレンオキシド付加物/不飽和ジカルボン酸共重合体との併用がスランブロスの防止に有効であることが開示されているが(特開昭59-162162号公報)、その効果については必ずしも十分であるとはいえない。さらに、ポリオキシアルキレン不飽和エーテルと無水マレイン酸との共重合体、その加水分解物又はその加水分解物の塩が提案されているが(特開昭63-285140号公報)、この場合もスランブロスの防止の面で必ずしも十分ではない。他方、ポリオキシアルキレン不飽和エーテルとマレイン酸エステルとの共重合体が提案されている(特開平2-163108号公報)。

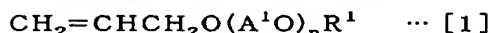
しかしながら、この共重合体においては、エステルを形成するアルコールが2官能以上の場合は水に不溶あるいは難溶であって使用しにくいし、1官能の場合は凝結時間が長くなるといった欠点がある。このようなスランブロスは、コンクリート業界における大きな問題であり、早期の解決が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、スランブロスの防止効果に優れ、減水性が大きく、かつ使用に際して問題のないセメント用添加剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有するセメント用添加剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のエステル化反応物を有効成分とするものがその目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A) (イ) 一般式



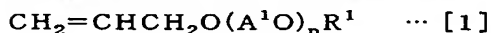
(式中の $\text{A}^1\text{O}$ はその50～100モル%がオキシエチレン基である炭素数2～4のオキシアルキレン基、 $\text{R}^1$ は炭素数1～4のアルキル基、 $n$ は4～150の整数である)で表されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸とを必須単量体とする共重合体と、

(B) 一般式



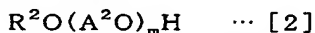
(式中の $\text{R}^2$ は炭素数2～5のアルケニル基、 $\text{A}^2\text{O}$ は炭素数2～4のオキシアルキレン基、 $m$ は1～300の整数である)で表されるポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物を有効成分とするセメント用添加剤を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。本発明のセメント用添加剤は、(A)成分の共重合体と

(B)成分のポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物を有効成分とするものであって、該(A)成分の共重合体においては、必須単量体として、一般式



(式中の $\text{A}^1\text{O}$ 、 $\text{R}^1$ 及び $n$ は前記と同じ意味をもつ)で表されるポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸とが用いられる。前記一般式[1]において、 $\text{A}^1\text{O}$ で示される炭素数2～4のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基が挙げられ、またその50～100モル%はオキシエチレン基である。このオキシエチレン基が50モル%未満の場合は、水溶性が不十分となるため、高い減水性を得ることができない。また、 $\text{R}^1$ で示される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基及びtert-ブチル基が挙げられる。さらに、 $n$ は4～150の整数であり、この $n$ が4未満では凝結時間が遅くなるし、

150を超えると粘度が高くなって製造が困難となる。  
一方、(B)成分のポリオキシアルキレン誘導体としては、一般式



(式中の $R^2$ 、 $A^2O$ 及び $m$ は前記と同じ意味をもつ)で表される化合物が用いられる。

【0005】前記一般式[2]において、 $R^2$ で示される炭素数2～5のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基及びペンテニル基などが挙げられる。また、 $A^2O$ で示される炭素数2～4のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基が挙げられる。前記一般式[1]で表される化合物と無水マレイン酸との共重合体は、該一般式[1]で表される化合物と無水マレイン酸とを、過酸化水素系開始剤あるいはアゾ系開始剤を用いて共重合させることにより、容易に製造することができる。その際、例えばスチレン、 $\alpha$ -オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニルなどの共重合可能な単量体を混合して共重合させてもよい。該一般式[1]で表される化合物と無水マレイン酸との使用割合は、モル比で通常1:0.5ないし1:2、好ましくは1:0.9ないし1:2の範囲で選ばれる。このようにして得られた(A)成分の共重合体と(B)成分の一般式[2]で表される化合物とをエステル化反応させるが、この際該共重合体の無水マレイン酸残基当量と一般式[2]で表される化合物の水酸基当量との比が、1:2ないし10:1の範囲にあるように、両成分を用いるのがよい。前記(A)成分の共重合体と(B)成分の一般式[2]で表される化合物との反応物は、完全あるいは部分エステル化物であり、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラ

ートなどの塩基性触媒、又はリン酸、亜リン酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの酸触媒の存在下に反応させることにより、容易に得ることができる。また、無触媒で加熱することによっても得ることができる。本発明のセメント用添加剤は、前記のようにして得られたエステル化反応物を有効成分とするものであって、通常セメントに対して0.01～3重量%、好ましくは0.04～1重量%の割合で用いられる。また、本発明添加剤は、例えばナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、ポリカルボン酸系化合物などの他の添加剤、あるいは消泡剤、空気連行剤、防錆剤、凝結促進剤、凝結遅延剤などと併用してもよい。さらに、本発明添加剤には、所望に応じ、pH調整のために、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ類や、アミン類などを添加してもよい。

#### 【0006】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 製造例1～11

第1表に、一般式[1]の化合物と無水マレイン酸との共重合体を示す。その共重合体と、第2表に示す一般式[2]の化合物とを第2表に示す比率で、攪拌機、窒素吹き込み管、温度計、還流管の付いた四つ口フラスコに仕込んだ。さらに、該共重合体に対してナトリウムメチレート0.1重量%を加え、100℃で3時間反応させエステル化物を得た。そのエステル化物の重量平均分子量を第2表に示す。

#### 【0007】

#### 【表1】

第1表

共重合 体名	一般式 [1] の化合物	(モル)	無水マレイン酸 (モル)	他の単量体 (モル)	重量平均 分子量 <sup>3)</sup>
A	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	—	18,000
B	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	—	20,000
C	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{110}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	—	30,000
D	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}]\text{C}_4\text{H}_9$ <sup>1)</sup>	(1.0)	1.0	—	24,000
E	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{40}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{10}]\text{C}_4\text{H}_9$ <sup>1)2)</sup>	(1.0)	1.0	—	22,000
F	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{CH}_3$	(1.0)	1.0	—	23,000
G	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$	(0.9)	1.0	スチレン(0.1)	18,000

【0008】注1) [ ] 内はランダム状付加体であることを示す。

2)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ はオキシテトラメチレン基を示す。

3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより求め

た。

【0009】

【表2】

第2表

製造例	共重合体名 (重量%)	一般式 [2] の化合物	(重量%)	重量平均 分子量 <sup>3)</sup>
1	A (54.0)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$	(47.0)	27,000
2	B (74.5)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$	(25.5)	29,000
3	B (82.9)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$	(17.1)	25,000
4	B (51.8)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}\text{H}$	(48.2)	28,000
5	B (39.8)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{110}\text{H}$	(60.2)	31,000
6	C (90.0)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$	(10.0)	33,000
7	D (52.3)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}]\text{H}$ <sup>1)</sup>	(47.7)	28,000
8	E (50.1)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{40}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{10}]\text{H}$ <sup>1) 2)</sup>	(49.9)	29,000
9	F (53.9)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}\text{H}$	(46.1)	28,000
10	G (51.7)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$	(48.3)	26,000
11	G (35.4)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{H}$	(64.6)	29,000

【0010】注1)、2)、3) は第1表の脚注と同じである。

製造例12～15

第2表で示したエステル化合物と第3表に示した他の添加

剤とを、第3表に示す比率で混合した。

【0011】

【表3】

第3表

製造例	第2表で示した反応物 (重量%)	他の添加物 (重量%)
1 2	製造例3 (30.0)	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 (70.0)
1 3	製造例3 (30.0)	メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 (70.0)
1 4	製造例4 (50.0)	第1表に示す共重合体A (50.0)
1 5	製造例3 (50.0)	第1表に示す共重合体B (50.0)

【0012】実施例1～15

製造例1～15に示した反応物及び混合物を用いてコンクリートによる試験を実施した。配合組成、試験条件を次に示す。

配合組成 (kg/m<sup>3</sup>)

水 166

セメント 450

砂 681

碎石 1032

添加剤 第4表に示す。

水/セメント比 36.9wt%

細骨材率 39.9wt%

上記の各成分を強制練りミキサーにとり、2分間練り混ぜたのち取り出し、スランブ及び空気量を測定した。さらに可倒式ミキサーに移し、毎分2回転で混合し、30分後、60分後、90分後のスランブ及び空気量を測定した。また凝結時間、圧縮強度についても測定を行い、これらの結果を第4表に示した。

比較例1～6

次に示す化合物を比較例として、実施例1～15と同様の試験を行った。その結果を第4表に示す。

比較例1 ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩

比較例2 ポリエチレングリコールモノアリアルエーテル

マレイン酸共重合体ナトリウム塩

比較例3 比較例1の化合物75wt%、比較例2の化合物25wt%の混合物

比較例4 第1表の共重合体名Aで使用した一般式

[1]の化合物とマレイン酸のポリオキシエチレンモノメチルエーテル(平均分子量550)によるエステル化物との共重合体

比較例5 第1表の共重合体名Aで使用した一般式

[1]の化合物とマレイン酸のポリエチレングリコール(平均分子量1030)によるエステル化物との共重合体

比較例6 添加剤なし。ただし、比較例6のみ配合組成は次のとおりとする。

配合組成 (kg/m<sup>3</sup>)

水 195

セメント 450

砂 652

碎石 985

水/セメント比 43.3wt%

細骨材率 40.0wt%

【0013】

【表4】

第4表-1

		添加量 (対セメントwt%)	スランブ (cm)				空気量 (%)			
			混練直後	30分後	60分後	90分後	混練直後	30分後	60分後	90分後
実施例	1	0.28	18.0	19.0	19.5	18.5	4.0	4.2	4.1	4.2
	2	0.26	18.5	19.0	19.0	18.0	3.9	4.0	4.0	4.1
	3	0.25	18.0	19.5	19.5	19.0	4.0	4.2	4.2	4.2
	4	0.32	17.5	19.0	20.0	19.5	3.9	4.1	4.3	4.2
	5	0.36	18.0	18.5	19.0	18.0	4.0	4.1	4.2	4.2
	6	0.31	18.5	19.5	20.5	20.0	4.0	3.9	4.0	4.0
	7	0.34	18.5	18.5	18.5	18.0	4.1	4.1	4.2	4.3
	8	0.38	17.5	18.5	17.5	17.0	4.1	4.0	3.9	4.0
	9	0.36	18.0	19.0	19.0	18.5	3.9	4.0	4.2	4.1
	10	0.29	17.5	19.0	20.0	19.0	4.0	4.2	4.1	4.0
	11	0.48	18.0	18.0	17.5	17.0	4.0	4.0	3.8	3.8
	12	0.56	18.5	17.5	17.0	16.5	4.1	4.0	4.0	3.8
	13	0.23	18.0	19.0	18.5	17.5	4.0	3.9	3.9	3.9
	14	0.25	18.0	18.5	18.5	17.5	3.9	4.1	4.0	3.9
	15	0.28	18.5	19.0	19.0	18.5	4.0	4.0	3.9	3.8
比較例	1	0.75	18.0	15.5	12.5	11.5	4.0	3.8	3.7	3.6
	2	0.60	17.5	16.5	14.5	12.5	4.0	4.1	3.9	4.0
	3	0.70	18.0	16.0	13.5	12.0	3.9	4.0	3.9	3.9
	4	0.50	18.0	18.5	18.0	17.5	4.0	4.2	4.1	4.0
	5	0.65	16.0	16.5	15.0	14.5	4.2	4.2	3.9	4.1
	6	—	17.5	16.5	15.5	14.0	4.1	3.9	3.9	3.8

【0014】

【表5】



第4表-2

		凝結時間 (時間-分)		圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		
		始発	終結	3日	7日	28日
実施例	1	6-20	8-10	458	630	780
	2	5-45	7-40	465	639	800
	3	6-00	7-50	467	637	796
	4	6-05	8-05	463	632	805
	5	5-55	7-55	462	635	786
	6	5-30	7-20	480	645	788
	7	7-15	8-45	455	618	768
	8	6-55	8-45	461	630	764
	9	7-25	9-20	452	619	766
	10	6-20	8-00	476	633	791
	11	6-05	8-20	468	622	779
	12	6-10	8-20	445	634	775
	13	5-30	7-10	460	635	801
	14	5-20	7-20	468	648	799
	15	5-45	7-40	455	618	780
比較例	1	5-50	7-30	437	614	751
	2	9-05	10-55	419	613	755
	3	7-50	9-35	433	625	757
	4	9-50	11-55	446	637	787
	5	12-10	14-00	365	418	556
	6	5-15	7-00	312	467	605

【0015】比較例1、2、3、5は経時的にスランプ値が小さくなって流動性がなくなるのに対し、実施例1～15は経時的にスランプ値が小さくならず、流動性が保持されている。比較例2、4、5は凝結開始時間が遅くなり、また凝結時間が遅くなっている。また比較例6の添加剤なしの場合は、水分を多くしないと混練できず、成型物の圧縮強度が小さくなるのに対し、本発明の添加剤を使用すると、水分量が少なくて混練でき、かつ圧縮強度が大きくなる。

【0016】

【発明の効果】本発明のセメント用添加剤は、共重合性のポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体と、アルケニル基を有する特定のポリオキシアルキレン誘導体との完全又は部分エステル化物を有効成分とするものであって、スランプロス防止効果に優れるとともに、減水性が大きく、かつ作業性にも優れるなどの特徴を有している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

C 08 L 71/02

識別記号

L Q E

庁内整理番号

9167-4 J

F I

技術表示箇所